

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開 2000-26423 (P2000-26423A) ✓

(43) 【公開日】 平成 12 年 1 月 25 日 (2000. 1. 25)

(54) 【発明の名称】 イソニコチノイルヒドラジン誘導体及び該誘導体を有効成分として含有する害虫防除剤

(51) 【国際特許分類第 7 版】 C07D213/81  
A01N 43/40 101

【FI】 C07D213/81 A01N 43/40 101 C

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 3

【出願形態】 OL

【全頁数】 12

(21) 【出願番号】 特願平 10-194487

(22) 【出願日】 平成 10 年 7 月 9 日 (1998. 7. 9)

(71) 【出願人】

【識別番号】 000206901

【氏名又は名称】 大塚化学株式会社

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 27 号

(72) 【発明者】

【氏名】 多田 功

【住所又は居所】 徳島県鳴門市里浦町里浦字花面 615 番地 大塚化学株式会社鳴門研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 高橋 宣好

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 26423(P2000 - 26423A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 January 25 day (2000.1.25)

(54) [Title of Invention] IT CONTAINS ISONICOTINOYL HYDRAZINE DERIVATIVE AND SAID DERIVATIVE AS ACTIVE INGREDIENT INSECTICIDE

(51) [International Patent Classification 7th Edition] C07D213/81 A01N 43/40 101

[FI] C07D213/81 A01N 43/40 101 C

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 3

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 12

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 10 - 194487

(22) [Application Date] 1998 July 9 day (1998.7.9)

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000206901

[Name] OTSUKA CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-055-5008)

[Address] Osaka Prefecture Osaka City Chuo-ku Otedori 3-2-27

(72) [Inventor]

[Name] Tada Isao ✓

[Address] Inside of Tokushima Prefecture Naruto City Satora-ch o Satora-aza flower surface 615 Otsuka Chemical Co. Ltd. (DB 69-055-5008) Naruto research laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Takahashi Nobuyoshi

【住所又は居所】徳島県鳴門市里浦町里浦字花面 6 1 5  
番地 大塚化学株式会社鳴門研究所内

[Address] Inside of Tokushima Prefecture Naruto City Satora-ch  
o Satora-aza flower surface 61 5 Otsuka Chemical Co. Ltd.  
(DB 69-055-5008) Naruto research laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】村上 充幸

[Name] Murakami Mitsuyuki

【住所又は居所】徳島県鳴門市里浦町里浦字花面 6 1 5  
番地 大塚化学株式会社鳴門研究所内

[Address] Inside of Tokushima Prefecture Naruto City Satora-ch  
o Satora-aza flower surface 61 5 Otsuka Chemical Co. Ltd.  
(DB 69-055-5008) Naruto research laboratory

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】100065215

[Applicant Code] 100065215

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】三枝 英二 (外10名)

[Name] SAEGUSA EIJI (OUTSIDE 10 PERSONS)

【テーマコード(参考)】4C0554H011

[Theme Code (Reference)] 4C0554H011

【Fターム(参考)】4C055 AA01 BA03 BA39 CA01 DA06

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【課題】 本発明は、各種の害虫に対して優れた防除性を有するイソニコチノイルヒドラジン誘導体を提供することを課題とする。

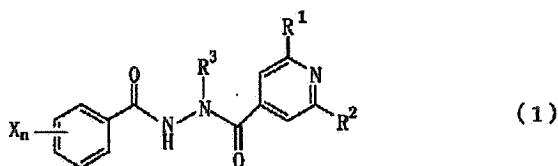
[Problem] This invention designates that isonicotinoyl hydrazine derivative which possesses prevention characteristic which is superior vis-a-vis various insect pest is offered as problem

【解決手段】 本発明のイソニコチノイルヒドラジン誘導体は、一般式

[Means of Solution] As for isonicotinoyl hydrazine derivative of this invention, General Formula

【化1】

[Chemical Formula 1]



【式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はハロゲン原子を示す。R<sup>3</sup>はC<sub>1-6</sub>アルキル基を示す。Xは水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、C<sub>1-4</sub>ハロアルキル基、C<sub>1-4</sub>ハロアルコキシ基、置換基を有することのあるフェニル基、置換基を有することのあるフェノキシ基、C<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基又は基R<sup>4</sup>S(O)<sub>m</sub>-(式中、R<sup>4</sup>はC<sub>1-4</sub>アルキル基を示し、mは0~2の整数を示す。)を示す。或いは、Xは基-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-(式中、qは2~4の整数を示す。)を示し、隣接する炭素原子と結合して環を形成してもよい。nは1~3の整数を示す。nが2又は3を示す場合、n個のXは同一であってもよいし、異なってもよい。

It is displayed with [In Formula, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> shows halogen atom. R<sup>3</sup> shows C<sub>1-6</sub> alkyl group. X phenoxy group, C<sub>1-4</sub> alkoxy carbonyl group, cyano group, shows nitro group or Group R<sup>4</sup>S(O)<sub>m</sub>- which have times when it possesses phenyl group and substituent which have times when it possesses hydrogen atom, halogen atom, C<sub>1-6</sub> alkyl group, the C<sub>1-6</sub> alkoxy group, C<sub>1-4</sub> haloalkyl group, C<sub>1-4</sub> haloalkoxy group and substituent (In Formula, R<sup>4</sup> shows C<sub>1-4</sub> alkyl group, m shows integer of the 0 to 2. ). Or, X it shows basic -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O- (In Formula, q shows integer of 2 to 4. ), connects with adjacent carbon atom and is possible to form ring. n shows integer of 1 to 3. When n shows 2 or 3, X of n may be

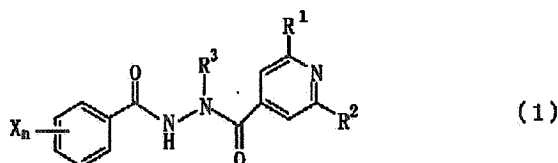
い。] で表される。

sameand, it is possible to differ. ]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式

【化 1】



【式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はハロゲン原子を示す。R<sup>3</sup>はC<sub>1-6</sub>アルキル基を示す。Xは水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、C<sub>1-4</sub>ハロアルキル基、C<sub>1-4</sub>ハロアルコキシ基、置換基を有することのあるフェニル基、置換基を有することのあるフェノキシ基、C<sub>1-4</sub>アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基又は基R<sup>4</sup>S(O)<sub>m</sub>-(式中、R<sup>4</sup>はC<sub>1-4</sub>アルキル基を示し、mは0~2の整数を示す。)を示す。或いは、Xは基-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O-(式中、qは2~4の整数を示す。)を示し、隣接する炭素原子と結合して環を形成してもよい。nは1~3の整数を示す。nが2又は3を示す場合、n個のXは同一であってもよいし、異なってもよい。] で表されるイソニコチノイルヒドラジン誘導体。

[Claim(s)]

[Claim 1] General Formula

[Chemical Formula 1]

Isonicotinoyl hydrazine derivative which is displayed with [In Formula, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> shows halogen atom, R<sup>3</sup> shows C<sub>1-6</sub> alkyl group, X phenoxy group, C<sub>1-4</sub> alkoxy carbonyl group, cyano group, shows nitro group or Group R<sup>4</sup>S(O)<sub>m</sub>- which have times when it possesses phenyl group and substituent which have times when it possesses hydrogen atom, halogen atom, C<sub>1-6</sub> alkyl group, the C<sub>1-6</sub> alkoxy group, C<sub>1-4</sub> haloalkyl group, C<sub>1-4</sub> haloalkoxy group and substituent (In Formula, R<sup>4</sup> shows C<sub>1-4</sub> alkyl group, m shows integer of the 0 to 2. ). Or, X it shows basic -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-O- (In Formula, q shows integer of 2 to 4. ), connects with adjacent carbon atom and is possible to form ring. n shows integer of 1 to 3. When n shows 2 or 3, X of n may be sameand, it is possible to differ. ]

【請求項 2】 上記一般式 (1) において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が塩素原子であり、R<sup>3</sup>がtert-ブチル基である請求項 1 に記載のイソニコチノイルヒドラジン誘導体。

[Claim 2] In above-mentioned General Formula (1), R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> is chlorine atom, isonicotinoyl hydrazine derivative which is stated in Claim 1 where R<sup>3</sup> is t-butyl group.

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載のイソニコチノイルヒドラジン誘導体を有効成分として含有する害虫防除剤。

[Claim 3] Insecticide which contains isonicotinoyl hydrazine derivative which is stated in Claim 1 or 2 as the active ingredient.

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なイソニコチノイルヒドラジン誘導体及び該誘導体を有効成分として含有する害虫防除剤に関する。

[Technological Field of Invention] This invention regards insecticide which contains novel isonicotinoyl hydrazine derivative and said derivative as the active ingredient.

【0002】

[0002]

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】公知の殺虫剤、殺ダニ剤の長年にわたる使用により、最近、それらの薬剤に対する抵抗性を発現する害虫が増大し、従来の薬剤による防除が困難となっている。更に、一部の薬剤は毒性が高く、あるものは残留性によって生態系を攪乱しつつある。これらのことから、水田、畑地、果樹園、森林または環境衛生面における害虫の防除場面でもより高い効力を発揮し、脊椎動物、有益昆虫、環境等に害を及ぼさず、かつ低毒、低残留性で、人類が安全に使用できるタイプの薬剤が要求されている。

【0003】一方、イソニコチノイルヒドラジン誘導体に関しては、例えば特公平7-98806号公報に、殺虫活性成分としての使用についての記載があるが、本発明物質とは異なり、かつ、殺虫効力が充分でない。より具体的には、該公報の実施例に記載のイソニコチノイルヒドラジン誘導体は、鱗翅目及び甲虫目の害虫にのみ有効であり、半翅目の害虫やダニ類に対しては殺虫効果を有しないという欠点がある。

【0004】本発明は、害虫に対して優れた殺虫活性を有し、対象害虫スペクトラムが広い新規化合物を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ピリジン誘導体の研究の一環として、イソニコチノイルヒドラジン類に関して鋭意研究を重ねた結果、そのピリジル基の2位及び6位にハロゲン原子を導入することで、その電子的、立体的な要因により、ピリジル基の塩基性が弱まるという知見を得た。そして、その知見を基に、新規な2, 6-ジハロイソニコチノイルヒドラジン誘導体が、優れた浸透移行性と低薬量での殺虫、殺ダニ活性を示し、かつ哺乳動物、魚類及び益虫に対してほとんど悪影響がない極めて有用な化合物であることを見出し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明は、一般式

【0007】

< Prior Art and Problems That Invention Seeks to Solve > Recently, insect pest which reveals resistance for those drug increases the insecticide of public knowledge, with use which spans long year of the acaricide, prevention with conventional drug has become difficult. Furthermore, drug of part toxicity is high, any certain things the turbulence are doing ecosystem with retention property. From these things, rice paddy, farmland, orchard, a higher effectiveness is shown with prevention locale of insect pest in forest or environment hygiene aspect, damage is not caused to vertebrate, beneficial insect and environment etc, at same time low poison, with low retention property, drug of the type which mankind can use safely is required.

[0003] On one hand, there is statement concerning use in for example Japan Examined Patent Publication Hei 7 - 98806 disclosure, as the insecticidally active ingredient in regard to isonicotinoyl hydrazine derivative, but unlike this invention substance, at same time, the insecticidal effectiveness is not satisfactory. isonicotinoyl hydrazine derivative which more concretely, is stated in Working Example of the said disclosure is effective to only insect pest of Lepidoptera and Coleoptera (beetles), there is a deficiency that vis-a-vis insect pest and mite of Hemiptera it does not possess insecticidal effect.

[0004] This invention has insecticidal activity which is superior vis-a-vis insect pest designates that novel compound where object insect pest spectrum is wide is offered as the problem

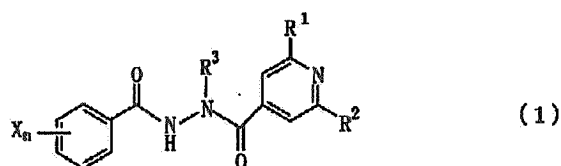
[0005]

[Means to Solve the Problems] These inventors as single ring of research of pyridine derivative, in regard to the isonicotinoyl hydrazine result of diligent research, by 2 position of pyridyl group and fact that the halogen atom is introduced into 6 position, basic of pyridyl group becomes weak electronic, with steric factor, acquired knowledge that. And, on basis of knowledge, novel 2,6-di halo- isonicotinoyl hydrazine derivative, insecticidal with the penetration and migration behavior and low dose which are superior, showed miticidal activity, for most part discovered fact that it is a quite useful compound which is not the adverse effect at same time vis-a-vis mammal, fish and beneficial insect, completed this invention.

[0006] Namely, as for this invention, General Formula

[0007]

【化 2】



【0008】【式中、 $R^1$ 及び $R^2$ はハロゲン原子を示す。 $R^3$ は $C_{1-6}$ アルキル基を示す。 $X$ は水素原子、ハロゲン原子、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、 $C_{1-4}$ ハロアルキル基、 $C_{1-4}$ ハロアルコキシ基、置換基を有することのあるフェニル基、置換基を有することのあるフェノキシ基、 $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基又は基 $R^4S(O)_m-$ （式中、 $R^4$ は $C_{1-4}$ アルキル基を示し、 $m$ は0～2の整数を示す。）を示す。或いは、 $X$ は基 $-(CH_2)_q-O-$ （式中、 $q$ は2～4の整数を示す。）を示し、隣接する炭素原子と結合して環を形成してもよい。 $n$ は1～3の整数を示す。 $n$ が2又は3を示す場合、 $n$ 個の $X$ は同一であってもよいし、異なってもよい。】で表されるイソニコチノイルヒドラジン誘導体、及び該誘導体を有効成分として含有する害虫防除剤に係る。

【0009】本発明の上記一般式（1）で表されるイソニコチノイルヒドラジン誘導体は、広範な種の害虫に対して優れた防除性を有している。しかも、本発明の上記イソニコチノイルヒドラジン誘導体は、安全性や選択性においても優れた害虫防除剤となり得るものである。

【0010】更に、上記イソニコチノイルヒドラジン誘導体は、優れた速効性を有している。

【0011】

【発明の実施の形態】本明細書において示される各基は、具体的には以下の通りである。

【0012】 $C_{1-6}$ アルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基等の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を例示できる。

【0013】 $C_{1-6}$ アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、イソブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、

[Chemical Formula 2]

[0008] It relates to insecticide which contains isonicotinoyl hydrazine derivative, and the said derivative which are displayed with [In Formula,  $R^1$  and  $R^2$  shows halogen atom.  $R^3$  shows  $C_{1-6}$  alkyl group.  $X$  phenoxy group,  $C_{1-4}$  alkoxy carbonyl group, cyano group, shows nitro group or Group  $R^4S(O)_m-$  which have times when it possesses hydrogen atom, and substituent which have times when it possesses hydrogen atom, halogen atom,  $C_{1-6}$  alkyl group, the  $C_{1-6}$  alkoxy group,  $C_{1-4}$  haloalkyl group,  $C_{1-4}$  haloalkoxy group and substituent (In Formula,  $R^4$  shows  $C_{1-4}$  alkyl group,  $m$  shows integer of the 0 to 2. ). Or,  $X$  it shows basic  $-(CH_2)_q-O-$  (In Formula,  $q$  shows integer of 2 to 4. ), connects with adjacent carbon atom and is possible to forming.  $n$  shows integer of 1 to 3. When  $n$  shows 2 or 3,  $X$  of  $n$  may be same and, it is possible to differ. ] as active ingredient.

[0009] Isonicotinoyl hydrazine derivative which is displayed with above-mentioned General Formula (1) of the this invention has had prevention characteristic which is superior vis-a-vis insect pest of broad kind. Furthermore, as for above-mentioned isonicotinoyl hydrazine derivative of this invention, regarding the safety and selectivity it is something which can become insecticide which is superior.

[0010] Furthermore, above-mentioned isonicotinoyl hydrazine derivative has had also rapid effectiveness which is superior.

【0011】

[Embodiment of Invention] Each basis which is shown in this specification is as follows concretely.

[0012] As  $C_{1-6}$  alkyl group, alkyl group of methyl group, ethyl group,  $n$ -propyl group, isopropyl group, the  $n$ -butyl group, isobutyl group,  $s$ -butyl group,  $t$ -butyl group,  $n$ -pentyl group, isopentyl group, the neopentyl group, cyclopentyl group,  $n$ -hexyl group, isohexyl group and cyclohexyl group or other straight or branched chain can be illustrated.

[0013] As  $C_{1-6}$  alkoxy group, alkoxy group of methoxy group, ethoxy group,  $n$ -propoxy group, isopropoxy group, the  $n$ -butoxy group, isobutoxy group,  $s$ -butoxy group,  $tert$ -

*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の直鎖状又は分枝鎖状のアルコキシ基を例示できる。

【0014】ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を例示できる。

【0015】 $C_{1-4}$ ハロアルキル基としては、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、ジクロロメチル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基等の1個以上のハロゲン原子を有するアルキル基を例示できる。

【0016】 $C_{1-4}$ ハロアルコキシ基としては、1-ブロモエトキシ基、2-ブロモエトキシ基、1, 1-ジフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、トリフルオロメトキシ基等の1個以上のハロゲン原子を有するアルコキシ基を例示できる。

【0017】フェニル基及びフェノキシ基は、置換基を1~5個、好ましくは1~3個、より好ましくは1又は2個有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ ハロアルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、 $C_{2-6}$ アルケニル基、 $C_{2-6}$ アルキニル基、ニトロ基、シアノ基等を例示できる。

【0018】 $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基等を例示できる。

【0019】 $C_{1-4}$ アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の直鎖状又は分枝鎖状のアルキル基を例示できる。

【0020】本発明のイソニコチノイルヒドラジン誘導体において好ましいのは、上記一般式(1)において、 $R^1$ 及び $R^2$ がハロゲン原子、 $R^3$ が*tert*-ブチル基、 $X$ が水素原子、ハロゲン原子、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、 $C_{1-4}$ ハロアルキル基、 $C_{1-4}$ ハロアルコキシ基、置換基を有することのあるフェニル基、シアノ基又はニトロ基、 $n$ が1~3の整数である化合物である。

【0021】本発明のイソニコチノイルヒドラジン誘導体においてより好ましいのは、上記一般式(1)におい

butoxy group, *n*-pentyloxy group, isopentyl oxy group, the neopentyl oxy group, cyclopentyl oxy group, *n*-hexyl oxy group, isohexyl oxy group and cyclohexyloxy group or other stright or branched chain can be illustrated.

[0014] As halogen atom, fluorine atom, chlorine atom, bromine atom and iodine atom can be illustrated.

[0015] As  $C_{1-4}$  haloalkyl group, alkyl group which possesses halogen atom of chloromethyl group, the 1-chloro ethyl group, 2-chloroethyl group, dichloro methyl group, bromomethyl group, 1-bromoethyl group, 2-bromoethyl group, the fluoromethyl group, difluoromethyl group and trifluoromethyl group or other one or more can be illustrated.

[0016] As  $C_{1-4}$  haloalkoxy group, alkoxy group which possesses halogen atom of 1-bromo ethoxy group, the 2-bromo ethoxy group, 1,1-di fluoro methoxy group, 2,2,2-trifluoro ethoxy group and trifluoromethoxy group or other one or more can be illustrated.

[0017] substituent 1 to 5, preferably 1 to 3 and more preferably 1 or 2 it is possible to have possessed phenyl group and phenoxy group. As substituent, halogen atom,  $C_{1-6}$  alkyl group,  $C_{1-6}$  haloalkyl group,  $C_{1-6}$  alkoxy group,  $C_{2-6}$  alkenyl group, the  $C_{2-6}$  alkynyl group, nitro group and cyano group etc can be illustrated.

[0018] As  $C_{1-4}$  alkoxy carbonyl group, methoxycarbonyl group, ethoxy carbonyl group, *n*-propoxy carbonyl group, isopropoxy carbonyl group, *n*-butoxy carbonyl group, the isobutoxy carbonyl group, *s*-butoxy carbonyl group and *t*-butoxy carbonyl group etc can be illustrated.

[0019] As  $C_{1-4}$  alkyl group, alkyl group of methyl group, ethyl group, *n*-propyl group, isopropyl group, the *n*-butyl group, isobutyl group, *s*-butyl group and *t*-butyl group or other stright or branched chain can be illustrated.

[0020] As for being desirable in isonicotinoyl hydrazine derivative of this invention,  $R^1$  and  $R^2$  halogen atom and  $R^3$  is compound where phenyl group, cyano group or nitro group and  $n$  which have times when *t*-butyl group and  $X$  have hydrogen atom, the halogen atom,  $C_{1-6}$  alkyl group,  $C_{1-6}$  alkoxy group,  $C_{1-4}$  haloalkyl group,  $C_{1-4}$  haloalkoxy group and substituent are the integer of 1 to 3 in above-mentioned General Formula (1).

[0021] As for being more desirable in isonicotinoyl hydrazine derivative of this invention,  $R^1$  and  $R^2$  the chlorine atom and

て、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が塩素原子、R<sup>3</sup>がtert-ブチル基、Xが水素原子、ハロゲン原子、C<sub>1-6</sub>アルキル基、C<sub>1-6</sub>アルコキシ基、C<sub>1-4</sub>ハロアルキル基、C<sub>1-4</sub>ハロアルコキシ基、置換基を有することのあるフェニル基、シアノ基又はニトロ基、nが1～3の整数である化合物である。

【0022】本発明の化合物は、低薬量で各種の害虫に対して効力を示す。本発明の化合物によって有効に防除し得る害虫としては、例えば、コナガ、ヨトウムシ、ハスモンヨトウ、チャノコカクモンハマキ、ニカメイガ、コブノメイガ、コドリング、タバコバットワーム、マイマイガ等の鱗翅目害虫、ナミハダニ、ミカンハダニ、リンゴハダニ、カンザワハダニ等のハダニ類、ツマグロヨコバイ、ヒメトビウンカ、トビイロウンカ等のウンカ・ヨコバイ類、コロラドハムシ、ウリハムシ等のハムシ類、カメムシ類、アブラムシ類、カイガラムシ類、コナジラミ類等の農業害虫に止まらず、アカイエカ、イエバエ等の各種衛生害虫、コクゾウムシ、コクヌストモドキ等の貯蔵害虫等が挙げられる。これらの中でも、特に有効に防除し得る害虫は、鱗翅目害虫、ハダニ類、ウンカ・ヨコバイ類である。

【0023】本発明の化合物は、有機リン剤抵抗性、カーバメート抵抗性又はピレスロイド剤抵抗性の害虫にも有効である。さらに、本発明の化合物は浸透性を有しており、例えば、本発明の化合物を土壌に処理することによって、ダニ類、線虫類、腹足類などの土壌害虫と同時に茎葉部の害虫をも駆除することができる。また、ほ乳類、魚類、益虫等に対して高い安全性を有し、害虫防除剤として良好な性質を有する。

【0024】本発明の一般式(1)で表されるイソニコチノイルヒドラジン誘導体は、種々の方法により製造され得るが、その代表的な製造法を示せば以下の通りである。

R<sup>3</sup> is compound where phenyl group, cyano group or nitro group and then which have times when t-butyl group and X have the hydrogen atom, halogen atom, C<sub>1-6</sub> alkyl group, C<sub>1-6</sub> alkoxy group, C<sub>1-4</sub> haloalkyl group, C<sub>1-4</sub> haloalkoxy group and the substituent are integer of 1 to 3 in above-mentioned General Formula (1).

[0022] Compound of this invention shows effectiveness with low dose vis-a-vis various insect pest. It can prevent effectively with compound of this invention as insect pest which, for example *Plutella xylostella* (Linnaeus) (diamondback moth, cabbage moth), armyworm, *Spodoptera litura* (Fabricius) (tobacco cutworm), *Adoxophyes* sp., *Chilo suppressalis* (Walker) (Asiatic rice borer), *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenee) (rice leafroller), the *Carpocapsa pomonella* (codling moth), tobacco bud worm, *Lymantria dispar* (Linnaeus) (gypsy moth) or other lepidopteran pest, *Tetranychus urticae*, *Panonychus citri* [McGregor] (citrus red mite), the *Panonychus ulmi* [Koch] (European red mite), *Tetranychus kanzawai* Kishida or other Tetranychidae (spider mite), not to stop in *Nephotettix cincticeps* (Uhler) (green rice leafhopper), *Laodelphax striatellus* (Fallen) (small brown planthopper), the *Nilaparvata lugens* (Stal) (brown rice planthopper) or other Delphacidae (delphacid planthopper) \* Deltocephalidae (leafhoppers), *Leptinotarsa decemlineata* (Colorado beetle), *Aulacophora femoralis* (Motschulsky) (cucurbit leaf beetle) or other Chrysomelidae (leaf beetles), Pentatomidae (stink bugs), Aphididae (aphids), scale insects and the Aleyrodidae (whiteflies) or other agriculture insect pest, *Culex pipiens* and Muscidae (house flies) or other various hygienically harmful insect, you can list *Sitophilus zeamais* (maize weevil) and *Tribolium castaneum* (Herbst) (red flour beetle) or other storage-damaging insect etc. insect pest which especially it can prevent effectively, is lepidopteran pest, the Tetranychidae (spider mite) and Delphacidae (delphacid planthopper) \* Deltocephalidae (leafhoppers) even among these.

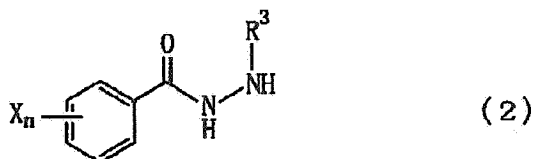
[0023] Compound of this invention, organic phosphorus agent resistance, is effective carbamate resistance or pyrethroid agent resistance also insect pest. Furthermore, compound of this invention has had permeability, elimination is possible also insect pest of foliage simultaneously mite, with the nematodes and Gastropoda or other soil insect pest by treating compound of for example this invention in the soil. In addition, it possesses high safety vis-a-vis mammal, the fish and beneficial insect, etc it possesses satisfactory property as the insecticide.

[0024] Isonicotinoyl hydrazine derivative which is displayed with General Formula (1) of this invention can be produced by various methods, but if representative production method is shown, as follows is.

【0025】すなわち、一般式

【0026】

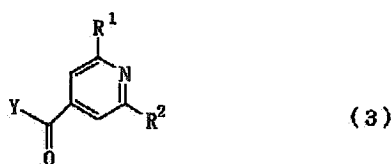
【化3】



【0027】【式中、 $R^3$ 、 $X$ 及び $n$ は前記に同じ。】で表されるヒドラジド化合物と、一般式

【0028】

【化4】



【0029】【式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記に同じ。 $Y$ はハロゲン原子を示す。】で表される2, 6-ジハロイソニコチノイルハライドとを、溶媒及び必要に応じて塩基の存在下で反応させることにより、一般式(1)の化合物を得ることができる。

【0030】反応には一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物とを任意の割合で使用することができるが、好ましくは等モル比かほぼ等モル比で使用する。

【0031】溶媒としては、反応に対して不活性な溶媒を用いることができる。例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン等の炭化水素類、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類等が挙げられる。また、これらの混合溶媒及びこれらと水との混合溶媒も用いることができる。

【0032】該反応は塩基を触媒として用いることができるが、使用される塩基としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等の無機塩基、トリエチ

[0025] Namely, General Formula

[0026]

[Chemical Formula 3]

[0027] Are displayed with [In Formula, as for  $R^3$ ,  $X$  and  $n$  same to description above. ] hydrazide compound and General Formula which

[0028]

[Chemical Formula 4]

[0029] Compound of General Formula (1) can be acquired 2,6-di halo- isonicotinoyl halide which is displayed with [In Formula, as for  $R^1$  and  $R^2$  same to description above.  $Y$  shows halogen atom ], with solvent and reacting under existing of according to need base.

[0030] You can use with compound of General Formula (2) and compound of general formula (3) to reaction at ratio of option, but preferably equimolar ratio almost you use with the equimolar ratio.

[0031] As solvent, inert solvent can be used vis-a-vis reaction. You can list for example hexane, cyclohexane, heptane or other hydrocarbons, benzene, chlorobenzene, the toluene, xylene or other aromatic hydrocarbons, methylene chloride, dichloroethane, chloroform, carbon tetrachloride or other halogenated hydrocarbons, the diethyl ether, tetrahydrofuran, dioxane or other ethers, acetonitrile and propionitrile or other nitriles etc. In addition, these mixed solvent and these and you can use also mixed solvent of the water.

[0032] Said reaction base you can use, as catalyst sodium carbonate, the potassium carbonate, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium hydride, potassium hydride or other inorganic base, triethylamine and the pyridine or other





【0038】一般式(1)の化合物を製造するために用いられる一般式(2)又は一般式(5)の化合物は、当業者に周知の手順によって得ることができる。以下に、いくつか例示する。

【0039】(i) 置換ヒドラジン(例えばtert-ブチルヒドラジン)とベンゾイルハライド(例えば4-クロロベンゾイルクロリド)とを、不活性な溶媒(例えばベンゼン)中、塩基(例えば水酸化ナトリウム水溶液)存在下で反応させて一般式(2)の化合物(例えばN'-tert-ブチル-N-(4-クロロベンゾイル)ヒドラジン)を得ることができる。

【0040】(ii) 安息香酸(例えば4-エチル安息香酸)とハロゲン化剤(例えば塩化チオニル)とを、不活性な溶媒(例えばクロロホルム)中で反応させ、対応するベンゾイルクロリド(例えば4-エチルベンゾイルクロリド)に導き、それを、適する置換ヒドラジン(例えばtert-ブチルヒドラジン)と、不活性な溶媒(例えば塩化メチレン)中、塩基(例えばトリエチルアミン)存在下で反応させて一般式(2)の化合物(例えばN'-tert-ブチル-N-(4-エチルベンゾイル)ヒドラジン)を得ることができる。

【0041】(iii) 置換ヒドラジン(例えばtert-ブチルヒドラジン)とアルデヒドまたはケトン類(例えばアセトン)とを、不活性な溶媒(例えばベンゼン)中で反応させてN'-置換-N-ヒドラゾン類(例えばN'-イソプロピリデン-N'-tert-ブチルヒドラゾン)に導き、それを、2,6-ジハロイソニコチノイルハライド(例えば2,6-ジクロロイソニコチノイルクロリド)と不活性な溶媒(例えばベンゼン)中、塩基(例えば水酸化ナトリウム水溶液)存在下で反応させて、対応するN'-(2,6-ジハロイソニコチノイル)-N'-置換ヒドラゾン(例えばN'-(2,6-ジクロロイソニコチノイル)-N'-tert-ブチル-N-プロピリデンヒドラゾン)を生じ、それを、不活性な溶媒(例えばベンゼン)及び水の混合物中、酸(例えば塩酸)の存在下で加水分解し、一般式(5)の化合物(例えばN'-(2,6-ジクロロイソニコチノイル)-N'-tert-ブチルヒドラジン)を得ることができる。

【0042】置換ヒドラジン(例えばtert-ブチルヒドラジン)とベンゾイルハライド(例えば4-クロロベンゾイルクロリド)又は安息香酸(例えば4-エチル安息香酸)は、商業的に入手できるか又は当業者が周知の方法で製造できる。

【0043】また、一般式(3)の2,6-ジハロイソニコチノイルハライド又は一般式(4)のベンゾイルハライドは、商業的に入手できるか又は当業者が周知の方

compound of the general formula (3).

[0038] It can acquire compound of General Formula (2) or general formula (5) which is used in order to produce compound of General Formula (1), in person skilled in the art with widely known protocol. Below, several it illustrates.

[0039] (I) Substituted hydrazine (for example t-butyl hydrazine) and benzoyl halide (for example 4-chloro benzoyl chloride), reacting in inert solvent (for example benzene), and under base (for example sodium hydroxide water solution) existing it can acquire compound (for example N'-t-butyl-N-(4-chloro benzoyl) hydrazine) of General Formula (2).

[0040] (II) Reacting with benzoic acid (for example 4-ethyl benzoic acid) and halogenating agent (for example thionyl chloride), in inert solvent (for example chloroform), it leads to the benzoyl chloride (for example 4-ethyl benzoyl chloride) which corresponds, that, it can react in substituted hydrazine (for example t-butyl hydrazine) and inert solvent (for example methylene chloride) which are suited and under base (for example triethylamine) existing can acquire compound (for example N'-t-butyl-N-(4-ethyl benzoyl) hydrazine) of the General Formula (2).

[0041] (Iii) Substituted hydrazine (for example t-butyl hydrazine) and reacting with aldehyde or ketones (for example acetone), in inert solvent (for example benzene), it leads to N'-substituted-N-hydrazone (for example N'-isopropylidene-N'-t-butyl hydrazone), that, reacts in 2,6-di halo-isonicotinoyl halide (for example 2,6-di chloro isonicotinoyl chloride) and inert solvent (for example benzene), and under base (for example sodium hydroxide water solution) existing it causes N'-(2,6-di halo-isonicotinoyl)-N'-substituted hydrazone (for example N'-(2,6-di chloro isonicotinoyl)-N'-t-butyl-N-propylidene hydrazone) which corresponds, that, the hydrolysis does in blend of inert solvent (for example benzene) and water, and under existing of acid (for example hydrochloric acid) can acquire compound (for example N'-(2,6-di chloro isonicotinoyl)-N'-t-butyl hydrazine) of general formula (5).

[0042] It can procure substituted hydrazine (for example t-butyl hydrazine) and benzoyl halide (for example 4-chloro benzoyl chloride) or benzoic acid (for example 4-ethyl benzoic acid), in commercial, or can produce person skilled in the art with widely known method.

[0043] In addition, it can procure 2,6-di halo-isonicotinoyl halide of general formula (3) or benzoyl halide of the general formula (4), in commercial, or can produce person skilled in

法で製造できる。

【0044】上記の方法で得られる本発明の化合物は、通常の単離精製手段、例えば濾過、溶媒抽出、蒸留、再結晶、カラムクロマトグラフィー等により単離精製できる。

【0045】本発明の化合物を害虫防除剤の有効成分として用いる場合、他の成分を加えず、そのまま使用してもよいが、通常は、固体担体、液体担体、ガス状担体等と混合し、必要に応じて界面活性剤、その他の製剤用補助剤を添加して、油剤、乳剤、水和剤、フロアブル剤、粒剤、粉剤、エアゾール製剤、煙霧剤等に製剤して使用する。

【0046】本発明において上記各種製剤を製造するにあたって、本発明の化合物を、有効成分として、約0.01～95重量%、好ましくは約0.1～75重量%含有するように製剤することができる。

【0047】製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば粘土類（カオリンクレー、珪藻土、合成含水酸化珪素、ベントナイト、フバサミクレー、酸性白土等）、タルク類、セラミック、その他の無機鉱物（セライト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ等）、化学肥料（硫酸、燐安、硝安、尿素、塩安等）等の微粉末あるいは粒状物等が挙げられる。

【0048】液体担体としては、例えば水、アルコール類（メタノール、エタノール等）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン等）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルナフタレン等）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、灯油、軽油等）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ニトリル類（アセトニトリル、イソブチロニトリル等）、エーテル類（ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等）、酸アミド類（N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等）、ハロゲン化炭化水素類（ジクロロメタン、トリクロロエタン、四塩化炭素等）、ジメチルスルホキシド、大豆油、綿実油等の植物油等が挙げられる。

【0049】ガス状担体、すなわち、噴射剤としては、例えばブタンガス、LPG（液化石油ガス）、ジメチルエーテル、炭酸ガス等が挙げられる。

【0050】界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル類、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルアリールエーテル類及びそのボ

the art with widely known method.

[0044] As for compound of this invention which is acquired with the above-mentioned method, conventional isolation and purification means. isolation and purification it is possible with for example filtration, solvent extraction, distillation, recrystallization and column chromatography etc.

[0045] When compound of this invention it uses, as effective component of insecticide it is possible to use that way, including other component, but usually, mixing with solid carrier, liquid carrier and gaseous support, etc adding according to need surfactant and auxiliary agent for other formulation, formulation doing in the oil, emulsion, wettable powder, flowable, granule, powder, the aerosol formulation and fume agent etc you use.

[0046] Regarding to this invention, when it produces above-mentioned various formulation, as approximately 0.01 to 95 weight%, preferably approximately 0.1 to 75 weight% contained with compound of this invention, as effective component, formulation it is possible.

[0047] for example clays (Such as kaolin clay, diatomaceous earth, synthetic hydrated silicon oxide, bentonite, Fubasami clay and acidic clay), talcs, ceramic and other inorganic mineral (Such as celite, quartz, sulfur, activated carbon, calcium carbonate and hydrated silica), you can list chemical fertilizer (Such as ammonium sulfate, ammonium phosphate, ammonium nitrate, urea and ammonium chloride) or other fine powder or granule etc as solid carrier which is used the case of formulating.

[0048] As liquid carrier, for example water, alcohols (Such as methanol and ethanol), ketones (Such as acetone and methylethylketone), aromatic hydrocarbons (Such as benzene, toluene, xylene, ethyl benzene and methyl naphthalene), the aliphatic hydrocarbons (Such as hexane, cyclohexane, illuminating oil and gas oil), esters (Such as ethyl acetate and butyl acetate), nitriles (Such as acetonitrile and isobutyronitrile), ethers (Such as diisopropyl ether and dioxane), acyl amides (Such as N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide), the halogenated hydrocarbons (Such as dichloromethane, trichloroethane and carbon tetrachloride), you can list dimethyl sulfoxide, soybean oil and cottonseed oil or other vegetable oil etc.

[0049] As gaseous support and namely, propellant, you can list for example butane gas, LPG (liquified petroleum gas), the dimethyl ether and carbon dioxide gas etc.

[0050] As surfactant, for example alkyl sulfate ester, alkyl sulfonate, alkylaryl sulfonic acid salt, alkyl aryl ethers and its polyoxyethylenated product, you can list polyethylene

リオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類、糖アルコール誘導体等が挙げられる。

【0051】また、固着剤や分散剤等の製剤用補助剤としては、例えばカゼイン、ゼラチン、多糖類（でんぷん粉、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等）、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子（ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸類等）が挙げられ、安定剤としては、例えば、PAP（酸性リン酸イソプロピル）、BHT（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール）、BHA（2-tert-ブチル-4-メトキシフェノールと3-tert-ブチル-4-メトキシフェノールの混合物）、植物油、鉱物油、界面活性剤、脂肪酸又はそのエステル等が挙げられる。

【0052】このようにして得られる製剤は、そのままあるいは水等で希釈して用いる。また、必要に応じて、他の殺虫剤、殺線虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、共力剤、土壌改良剤、動物用飼料等と混合して、または混合せずに同時に用いることもできる。

【0053】本発明化合物を害虫防除剤として用いる場合は、その有効成分量を通常1000m<sup>2</sup>当たり0.05～500gとし、乳剤、水和剤、フロアブル剤等を水で希釈して用いる場合はその有効成分濃度を通常10～500ppmとし、粒剤、粉剤等は何ら希釈することなく製剤のまま施用する。

【0054】これらの施用量、施用濃度は、いずれも製剤の種類、施用時期、施用場所、施用方法、害虫の種類、被害程度等の状況によって異なり、上記の範囲にかかわることなく増加させたり、減少させたりすることができる。

#### 【0055】

【実施例】以下に製造例、製剤例及び試験例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。なお、以下、単に「部」とあるのは「重量部」を意味する。

#### 【0056】参考例1

N' - (2,6-ジクロロイソニコチノイル) - N' - tert-ブチルヒドラジンの製造

当業者に周知の方法によりアセトンとN-tert-ブチルヒドラジン塩酸塩から製造したN' - tert-ブチルヒドラジン-N-イソプロピリデン6.4g(49

glycol ethers, polyhydric alcohol esters and sugar alcohol derivative etc.

[0051] In addition, for example casein, gelatin and polysaccharide (Such as starch powder, gum arabic, cellulose derivative and alginic acid), you can list the lignin derivative, bentonite (DANA 71.3.1a.1-2), saccharides and synthetic water-soluble polymer (Such as polyvinyl alcohol, polyvinyl pyrrolidone and polyacrylic acid) as fixative and the auxiliary agent for dispersant or other formulation, for example PAP(isopropyl acid phosphate) and BHT (2,6-di - t-butyl - 4 - methyl phenol), BHA (blend of 2 - t-butyl - 4 - methoxy phenol and 3 - t-butyl - 4 - methoxy phenol), you can list vegetable oil, mineral oil, surfactant and aliphatic acid or ester etc as the stabilizer.

[0052] That way or diluting with water etc, it uses formulation which is acquired in this way. In addition, according to need and other insecticide, mixing with nematocide, the acaricide, microbicide, herbicide, plant growth regulator, synergistic agent, soil conditioner and the feed etc for animal, or without mixing it is possible also to use simultaneously.

[0053] The compound of this invention when it uses, as insecticide amount of active ingredient usually as 1000 per m<sup>2</sup> 0.05 to 500g it designates, emulsion, wettable and flowable etc with water dilutes when it uses, active ingredient concentration usually as 10 to 500 ppm it designates, with while it is a formulation granule and powder etc what without diluting application it does.

[0054] These application amount, application concentration in each case differs types of formulation, the types of application time, application site, application method and insect pest, depending upon damage extent or other status, can increase without relating to above-mentioned range, can decrease.

#### [0055]

[Working Example(s)] You list Production Example and Formulation Example and Test Example below, explain from this invention concretely. Furthermore, below, "part" certain means "parts by weight" simply.

#### [0056] Reference Example 1

Production of N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N' - t-butyl hydrazine

N' - t-butyl hydrazine - N - isopropylidene 6.4g(49.9 mmol) which is produced from acetone and N - t-butyl hydrazine hydrochloride with the widely known method was melted in

9 mmol) を塩化メチレン 70 ml に溶解し、トリエチルアミン 5.0 g (49.9 mmol) を加えた。この混合物に、攪拌下 0 °C で、2,6-ジクロロイソニコチノイルクロリド 10.0 g (49.9 mmol) の塩化メチレン 30 ml 溶液を滴下し、2 時間攪拌を続けた。反応液を、水、希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。得られた粗結晶をエーテルで洗浄して、N'-tert-ブチル-N'-(2,6-ジクロロイソニコチノイル)ヒドラジン-N-イソプロピリデン 11.7 g を得た (収率 81.8%)。

【0057】続いて、N'-tert-ブチル-N'-(2,6-ジクロロイソニコチノイル)ヒドラジン-N-イソプロピリデン 11.7 g (38.7 mmol) を、メタノール 60 ml と濃塩酸 20 ml の混合液に溶かし、60 °C で 2 時間加熱攪拌した。反応液を減圧濃縮した後、残渣にメタノール 30 ml と濃塩酸 10 ml を加えて、析出した結晶を水に懸濁させて吸引濾過した。結晶を乾燥させた後、エーテルで洗浄した。得られた結晶をクロロホルムと水の混合液に懸濁させ、氷冷下で 5% 水酸化ナトリウム水溶液で中和した。クロロホルム層を分離し、水および飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去して N'-tert-ブチルヒドラジン 7.1 g を得た (収率 70%)。<sup>1</sup>H-NMR の  $\delta$  ppm は 1.53 (s, 9H)、3.69 (bs, 1H)、7.28 (s, 2H) であった。

#### 【0058】参考例 2

N-(4-エチルベンゾイル)-N'-tert-ブチルヒドラジンの製造

N'-tert-ブチルヒドラジン塩酸塩 2.5 g (20 mmol) を 10 ml の水に溶かし、10 °C 以下で 10 ml の水に溶かした水酸化ナトリウム 1.7 g (40 mmol) を加えた。更に、0.5 g のテトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイドとベンゼン 20 ml を加え、冷却攪拌下、4-エチルベンゾイルクロリド 2.5 g (15 mmol) のベンゼン 20 ml 溶液を滴下した。室温で 12 時間攪拌した後、反応液に酢酸エチル 50 ml を加え、水および飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去した後、残渣をシリカゲルクロマトグラフィー (ベンゼン/酢酸エチル = 3/1 ~ 1/1) で精製し、N-(4-エチルベンゾイル)-N'-tert-ブチルヒドラジン 2.2 g を得た (収率 67%)。<sup>1</sup>H-NMR の  $\delta$  ppm は 1.15 (s, 9H)、1.25 (t, 3H)、2.67 (q, 2H)、4.95 (bs, 1H)、7.27 (d, 2H)、7.42 (bs, 2H)、7.69 (d, 2H) であった。

#### 【0059】製造例 1

methylene chloride 70 ml in person skilled in the art, triethylamine 5.0g(49.9 mmol) was added. In this blend, under agitating with 0 °C, methylene chloride 30 ml solution of 2,6-di chloro isonicotinoyl chloride 10.0g(49.9 mmol) was dripped, 2 hours churning was continued. water, dilute hydrochloric acid, sequential you washed reaction mixture, with saturated aqueous sodium bicarbonate solution, and saturated saline dried with anhydrous magnesium sulfate, removed solvent. washing crude crystal which is acquired with ether, it acquired N'-t-butyl-N'-(2,6-di chloro isonicotinoyl) hydrazine - N-isopropylidene 11.7g (yield 81.8 %).

[0057] Consequently, it melted N'-t-butyl-N'-(2,6-di chloro isonicotinoyl) hydrazine - N-isopropylidene 11.7g(38.7 mmol), in mixed solution of methanol 60 ml and concentrated hydrochloric acid 20 ml, 2 hours heating and stirring did with 60 °C. vacuum concentration after doing reaction mixture, in residue suspension doing the crystal which was precipitated including methanol 30 ml and concentrated hydrochloric acid 10 ml, in the water, suction filtration it did. crystal after drying, was washed with ether. suspension doing crystal which is acquired in the mixed solution of chloroform and water, with under ice cooling it neutralized with the 5 % sodium hydroxide water solution. It separated chloroform layer, with water and saturated saline after washing, dried with anhydrous magnesium sulfate. Removing solvent, it acquired N'-(2,6-di chloro isonicotinoyl)-N'-t-butyl hydrazine 7.1g (yield 70 %). ppm of <sup>1</sup>H-nmr was 1.53(s,9H), 3.69(bs,1H) and 7.28(s,2H).

#### [0058] Reference Example 2

Production of N-(4-ethyl benzoyl)-N'-t-butyl hydrazine

N'-t-butyl hydrazine hydrochloride 2.5g(20 mmol) was melted in water of 10 ml, sodium hydroxide 1.7g(40 mmol) which with the 10 °C or below was melted in water of 10 ml was added. Furthermore, under cooling agitating, benzene 20 ml solution of 4-ethyl benzoyl chloride 2.5g(15 mmol) was dripped including tetra-n-butyl ammonium bromide and benzene 20 ml of 0.5g. With room temperature 12 hours after agitating, in reaction mixture you washed with the water and saturated saline including ethyl acetate 50 ml, dried with anhydrous magnesium sulfate. After removing solvent under vacuum, residue was refined with the silica gel chromatography (benzene / ethyl acetate = 3/1 to 1/1), N-(4-ethyl benzoyl)-N'-t-butyl hydrazine 2.2g was acquired (yield 67 %). ppm of <sup>1</sup>H-nmr was 1.15(s,9H), 1.25(t,3H), 2.67(q,2H), 4.95(bs,1H), the 7.27(d,2H), 7.42(bs,2H) and 7.69(d,2H).

#### [0059] Production Example 1

N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) - N' - tert-ブチル-N-ベンゾイルヒドラジン (化合物 No. 1) の製造

N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) - N' - tert-ブチルヒドラジン 2.6 g (10 mmol) とベンゾイルクロリド 1.7 g (12 mmol) とをトルエン 100 ml 中で 3 時間攪拌しながら加熱還流させた。反応液を冷却し、析出晶を濾取した後、トルエンで洗浄し、風乾して、N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) - N' - tert-ブチル-N-ベンゾイルヒドラジン 3.4 g (融点 218-219°C) を得た (収率 93%)。<sup>1</sup>H-NMR の  $\delta$  ppm は 1.58 (s, 9H)、7.31 (s, 2H)、7.35-7.58 (m, 5H)、8.15 (bs, 1H) であった。

#### 【0060】製造例 2

N - (4-エチルベンゾイル) - N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) - N' - tert-ブチルヒドラジン (化合物 No. 16) の製造

N - (4-エチルベンゾイル) - N' - tert-ブチルヒドラジン 0.22 g (1 mmol)、ピリジン 0.79 g (1 mmol) 及びテトラヒドロフラン 30 ml の混合物に、冷却攪拌下、2, 6-ジクロロイソニコチノイルクロリド 0.33 g (1.6 mmol) のテトラヒドロフラン (2 ml) 溶液を滴下した。室温で 2 時間攪拌した後、反応液に酢酸エチル 50 ml を加え、水、希塩酸及び飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下で留去した後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン/酢酸エチル = 3/1 (v/v)) で精製し、N - (4-エチルベンゾイル) - N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) - N' - tert-ブチルヒドラジン 0.28 g (不定形固体) を得た (収率 71%)。<sup>1</sup>H-NMR の  $\delta$  ppm は 1.22 (t, 3H)、1.58 (s, 9H)、2.66 (q, 2H)、7.21 (d, 2H)、7.31 (d, 2H)、7.39 (d, 2H)、7.93 (bs, 1H) であった。

#### 【0061】製造例 3

N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) - N' - tert-ブチル-N - (4-メチルチオベンゾイル) ヒドラジン (化合物 No. 27) の製造

4-メチルチオ安息香酸 0.25 g (1.5 mmol) と塩化チオニル 0.36 g (3 mmol) とをクロロホルム 10 ml に加え、N, N-ジメチルホルムアミド 1 滴を加え、30 分加熱還流した。反応液を濃縮乾固し、N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) - N' - tert-ブチルヒドラジン 0.26 g (1 mmol)

Production of N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N' - t-butyl - N - benzoyl hydrazine (compound No.1)

While N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N' - t-butyl hydrazine 2.6g(10 mmol) and benzoyl chloride 1.7g(12 mmol) 3 hours agitating in toluene 100 ml, the heating and refluxing it did. It cooled reaction mixture, after filtering precipitated crystal, it washed with the toluene, air dry it did, acquired N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N' - t-butyl - N - benzoyl hydrazine 3.4g(melting point 218 - 219 °C) (yield 93 %). ppm of <sup>1</sup>H-nmr was 1.58(s,9H), 7.31 (s,2H), 7.35 - 7.58(m,5H) and the 8.15(bs,1H).

#### [0060] Production Example 2

Production of N - (4 - ethyl benzoyl) - N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N' - t-butyl hydrazine (compound No.16)

In mixture of N - (4 - ethyl benzoyl) - N' - t-butyl hydrazine 0.22g(1 mmol), pyridine 0.79g(1 mmol) and tetrahydrofuran 30 ml, under cooling agitating, tetrahydrofuran (2 ml) solution of 2, 6-di chloro isonicotinoyl chloride 0.33g(1.6 mmol) was dripped. With room temperature 2 hours after agitating, in reaction mixture you washed with the water, dilute hydrochloric acid and saturated saline including ethyl acetate 50 ml, dried with the anhydrous magnesium sulfate. After removing solvent under vacuum, residue was refined with the silica gel column chromatography (n-hexane / ethyl acetate = 3/1(v/v)), N - (4 - ethyl benzoyl) - N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N' - t-butyl hydrazine 0.28g(infinite form solid) was acquired (yield 71 %). ppm of <sup>1</sup>H-nmr was 1.22(t,3H), 1.58(s,9H), 2.66(q,2H), 7.21(d,2H), the 7.31 (d,2H), 7.39(d,2H) and 7.93(bs,1H).

#### [0061] Production Example 3

Production of N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N' - t-butyl - N - (4 - methylthio benzoyl) hydrazine (compound No.27)

4 - methylthio benzoic acid 0.25g(1.5 mmol) and thionyl chloride 0.36g(3 mmol) in addition to chloroform 10 ml, including N, N-dimethylformamide 1 drop, the 30 min heating and refluxing it did. concentrated dry solid it did reaction mixture, 3 hours heating and refluxing it did including with N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N' - t-butyl hydrazine 0.26g(1 mmol) and

とトルエン 10 ml とを加え、3 時間加熱還流させた。反応液を冷却し、析出物を濾取した後、トルエンで洗浄し、風乾して、N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) - N' - tert-ブチル-N - (4-メチルチオベンゾイル) ヒドラジン 0. 25 g (融点 210-211 °C) を得た (収率 61%)。<sup>1</sup>H-NMR の  $\delta$  ppm は 1. 57 (s, 9H)、2. 49 (s, 3H)、7. 19-7. 22 (m, 2H)、7. 31 (bs, 2H)、7. 37-7. 40 (m, 2H)、7. 76 (bs, 1H) であった。

## 【0062】製造例 4

N' - tert-ブチル-N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) - N - (5-メチルクロマン-6-カルボニル) ヒドラジン (化合物 No. 36) の製造

特開平 7-10866 号記載の方法に準じて製造した 5-メチルクロマン-6-カルボン酸 0. 13 g (0. 7 mmol) を塩化メチレン 5 ml に溶かし、塩化オキサリル 0. 18 ml (2. 1 mmol) と N, N-ジメチルホルムアミド 1 滴とを加えて、30 分間加熱還流した。反応混合物を減圧下で濃縮し、得られた固体残渣にトルエン 5 ml を加えて溶かし、この溶液に N' - tert-ブチル-N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) ヒドラジン 0. 2 g (0. 76 mmol) を加えて、1 時間加熱還流した。反応混合物に酢酸エチル 20 ml を加え、水、1N 塩酸、1N 水酸化ナトリウム水溶液、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下で溶媒を留去した。残渣をエーテル-ヘキサン中より再結晶して、N' - tert-ブチル-N' - (2, 6-ジクロロイソニコチノイル) - N - (5-メチルクロマン-6-カルボニル) ヒドラジン 0. 13 g (融点 234 °C 分解) を得た (収率 44%)。<sup>1</sup>H-NMR の  $\delta$  ppm は 1. 59 (s, 9H)、1. 95-2. 05 (m, 2H)、2. 00 (s, 3H)、2. 59 (t, 2H)、4. 13 (t, 2H)、6. 59 (d, 1H)、6. 73 (d, 1H)、7. 34 (s, 2H)、7. 47 (bs, 1H) であった。

【0063】上記製造例 1~4 に示した方法に準じて製造した化合物及びその物理学的性質を表 1~5 に示す。なお、表において、No. は化合物 No. を意味する。また、表において、Me とあるのはメチル基を、Et とあるのはエチル基を、i-Pr とあるのはイソプロピル基を、t-Bu とあるのは tert-ブチル基を、Ph とあるのはフェニル基を、それぞれ意味する。また、例えば表 1 における X<sub>n</sub> の欄において「2, 3-Cl<sub>2</sub>」とあるのは塩素原子がベンゼン環の 2 位と 3 位に置換していることを意味している。表 1~5 の各化合物の構造式は下記一般式 (1A) である。

toluene 10 ml. It cooled reaction mixture, after filtering precipitated crystal, it washed with the toluene, air dry it did, acquired N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N' - t-butyl - N - (4 - methylthio benzoyl) hydrazine 0.25g (melting point 210 - 211 °C) ( yield 61 %). ppm of <sup>1</sup>H-nmr was 1.57(s,9H), 2. 49(s,3H), 7.19 - 7.22(m,2H), 7. 31 (bs,2H), the 7.37 - 7.40(m, 2H) and 7.76(bs,1H).

## [0062] Production Example 4

Production of N' - t-butyl - N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N - (5 - methyl chroman - 6 - carbonyl) hydrazine (compound No.36)

It melted 5 - methyl chroman - 6 - carboxylic acid 0.13g (0.7 mmol) which is produced according to method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 10866 number in methylene chloride 5 ml, 30 min heating and refluxing it did including with oxalyl chloride 0.18 ml (2.1 mmol) and N,N-dimethylformamide 1 drop. It concentrated reaction mixture under vacuum, it melted in the solid residue which is acquired including toluene 5 ml, 1 hour heating and refluxing it made this solution including N' - t-butyl - N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) hydrazine 0.2g (0.76 mmol). In reaction mixture water, 1N hydrochloric acid, sequential you washed with the 1N sodium hydroxide water solution and saturated saline including ethyl acetate 20 ml, dried with anhydrous magnesium sulfate, removed the solvent under vacuum, recrystallization doing residue from in ether - hexane, it acquired the N' - t-butyl - N' - (2,6-di chloro isonicotinoyl) - N - (5 - methyl chroman - 6 - carbonyl) hydrazine 0.13g (melting point 234 °C disassembly) ( yield 44 %). ppm of <sup>1</sup>H-nmr was 1.59(s,9H), 1.95 - 2.05(m,2H), 2.00(s,3H), 2.59(t, 2H), the 4.13(t,2H), 6.59(d,1H), 6.73(d,1H), 7.34(s,2H) and 7.47(bs,1H).

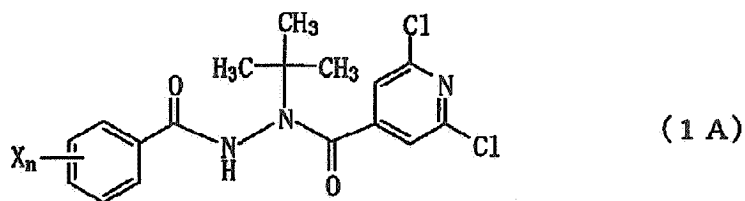
[0063] Compound and its physical property which are produced according to method which is shown in above-mentioned Production Example 1 to 4 are shown in Table 1 to 5. Furthermore, No. means compound No. in chart. In addition, as for Me and certain methyl group, as for Et and certain ethyl group, as for i-Pr and certain isopropyl group, as for the t-Bu and certain t-butyl group, Ph as for certain phenyl group, is meant respectively in chart. In addition, "2,3 - Cl<sub>2</sub>" with as for certain chlorine atom has meant 2 position of the benzene ring and fact that it has substituted in 3 position in the column of X<sub>n</sub> in for example Table 1. structural formula of each compound of Table 1 to 5 is below-mentioned General Formula (1A).

[0064]

[0064]

[化6]

[Chemical Formula 6]



[0065]

[0065]

[表1]

[Table 1]

No.	Xn	融点 (°C)	<sup>1</sup> H-NMR (CHCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
2	2-Cl	242- 243	1.60 (s, 9H), 7.13 (d, 1H), 7.25-7.43 (m, 4H), 7.30 (s, 2H), 7.98 (bs, 1H)
3	3-Cl	200- 201	1.60 (s, 9H), 7.30 (s, 2H), 7.32-7.39 (m, 2H), 7.46 (d, 1H), 7.48-7.52 (m, 1H), 7.89 (bs, 1H)
4	4-Cl	223- 224	1.58 (s, 9H), 7.31 (s, 2H), 7.39 (d, 2H), 7.43 (d, 2H), 7.76 (bs, 1H)
5	2-F	205- 207 (分解)	1.58 (s, 9H), 7.12 (d, 1H), 7.29 (bs, 2H), 7.32 (s, 2H), 7.48-7.60 (m, 1H), 7.84 (t, 1H), 8.25 (d, 1H)
6	2-Br	235- 236	1.60 (s, 9H), 6.88-6.92 (m, 1H), 7.29-7.31 (m, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.53-7.56 (m, 1H), 8.96 (bs, 1H)
7	2,3-Cl <sub>2</sub>	231- 232	1.60 (s, 9H), 6.25 (d, 1H), 7.22 (t, 1H), 7.33 (s, 2H), 7.55 (d, 1H), 7.82 (bs, 1H)
8	2,4-Cl <sub>2</sub>	183- 184	1.58 (s, 9H), 7.16 (s, 1H), 7.26-7.28 (m, 1H), 7.32 (s, 2H), 7.40 (d, 1H), 7.90 (bs, 1H)

[0066]

[0066]



【表 2】

[Table 2]

No.	Xn	融 点 (°C)	<sup>1</sup> H-NMR (CHCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
9	2, 6-Cl <sub>2</sub>	269- 270	1.62 (s, 9H), 7.26-7.28 (m, 3H), 7.39 (s, 2H), 7.54 (bs, 1H)
10	3, 4-Cl <sub>2</sub>	215- 216	1.56 (s, 9H), 7.30 (s, 2H), 7.39-7.51 (m, 3H), 7.69 (dd, 1H)
11	3, 5-Cl <sub>2</sub>	222- 223	1.57 (s, 9H), 7.31 (s, 2H), 7.33 (d, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.81 (bs, 1H)
12	2, 4, 6-Cl <sub>3</sub>	258- 259	1.62 (s, 9H), 7.30 (s, 2H), 7.38 (s, 2H), 7.57 (bs, 1H)
13	2-Me	181- 182	1.60 (s, 9H), 2.16 (s, 3H), 6.90 (d, 1H), 7.13-7.37 (m, 3H), 7.35 (s, 2H), 7.51 (bs, 1H)
14	3-Me	216- 217	1.58 (s, 9H), 2.35 (s, 3H), 7.20-7.35 (m, 4H), 7.32 (s, 2H), 7.81 (bs, 1H)
15	4-Me	226- 227	1.58 (s, 9H), 2.37 (s, 3H), 7.19 (d, 2H), 7.30 (s, 2H), 7.36 (d, 1H), 7.86 (bs, 1H)
17	4-i-Pr	214- 215	1.24 (d, 6H), 1.58 (s, 9H), 2.93 (q, 1H), 7.26 (d, 2H), 7.32 (s, 2H), 7.42 (d, 2H), 7.72 (bs, 1H)
18	4-t-Bu	205- 206	1.31 (d, 9H), 1.57 (s, 9H), 7.32 (s, 2H), 7.42 (s, 4H), 7.81 (bs, 1H)

【0067】

[0067]

【表 3】

[Table 3]

No.	Xn	融 点 (°C)	<sup>1</sup> H-NMR (CHCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
19	3, 5-Me <sub>2</sub>	220- 221 (分解)	1.58 (s, 9H), 2.30 (s, 6H), 7.03 (s, 2H), 7.15 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.80 (bs, 1H)
20	2-CF <sub>3</sub>	213- 214	1.57 (s, 9H), 6.61 (d, 1H), 7.33 (s, 2H), 7.47-7.59 (m, 2H), 7.71 (d, 1H), 7.82 (bs, 1H)
21	4-CH <sub>2</sub> Cl	223- 224	1.58 (s, 9H), 4.57 (s, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.43 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.84 (bs, 1H)
22	2-OMe	182- 183	1.56 (s, 9H), 3.79 (s, 3H), 6.95 (d, 1H), 7.07 (dt, 1H), 7.33 (s, 2H), 7.49 (dt, 2H), 7.95 (dd, 1H), 9.62 (bs, 1H)
23	3-OMe	159- 160	1.58 (s, 9H), 3.81 (s, 3H), 6.93-7.07 (m, 3H), 7.30 (m, 1H), 7.32 (s, 2H), 7.81 (bs, 1H)
24	4-OMe	194- 195	1.56 (s, 9H), 3.76 (s, 3H), 6.68-6.72 (m, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.29-7.33 (m, 2H), 7.80 (bs, 1H)

【0068】

[0068]

【表 4】

[Table 4]

No.	Xn	融 点 (°C)	<sup>1</sup> H-NMR (CHCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
25	4-OEt	189- 190	1.42 (t, 3H), 1.58 (s, 9H), 4.04 (q, 2H), 6.81-6.84 (m, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.41-7.44 (m, 2H), 7.96 (bs, 1H)
26	4-OCF <sub>3</sub>	不定形固体	1.58 (s, 9H), 7.27 (d, 2H), 7.31 (s, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.85 (bs, 1H)
28	3-Cl 4-O-i-Pr	195- 197	1.42 (d, 6H), 1.57 (s, 9H), 4.56-4.68 (m, 1H), 6.88 (d, 1H), 7.31 (s, 2H), 7.33-7.37 (m, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.89 (bs, 1H)
29	2-Me 3-OMe	258- 259	1.57 (s, 9H), 1.96 (s, 3H), 3.31 (s, 3H), 6.38 (d, 1H), 6.88 (d, 1H), 7.10 (t, 1H), 7.30 (s, 2H), 7.71 (bs, 1H)
30	4-Ph	210- 211	1.60 (s, 9H), 7.35 (s, 2H), 7.40-7.49 (m, 3H), 7.54-7.58 (m, 4H), 7.63 (d, 2H), 7.80 (bs, 1H)
31	2-NO <sub>2</sub>	218- 219 (分解)	1.63 (s, 9H), 6.42-6.46 (m, 1H), 7.04-7.08 (m, 1H), 7.37 (s, 2H), 7.59-7.62 (m, 2H), 7.76 (bs, 1H)

【0069】

[0069]

【表 5】

[Table 5]

No.	Xn	融 点 (°C)	<sup>1</sup> H-NMR (CHCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
32	4-CN	205- 207	1.58 (s, 9H), 7.31 (s, 2H), 7.57 (d, 2H), 7.73 (d, 2H), 7.81 (bs, 1H)
33	4-CO <sub>2</sub> Me	201- 202	1.59 (s, 9H), 3.94 (s, 3H), 7.31 (s, 2H), 7.49 (d, 2H), 8.01 (d, 2H), 8.07 (bs, 1H)
34	2-OPh	141- 142	1.54 (s, 9H), 6.72 (d, 1H), 6.99 (dd, 2H), 7.17 (t, 1H), 7.30 (s, 2H), 7.38-7.40 (m, 3H), 8.05 (dd, 1H), 9.32 (bs, 1H)
35	4-SO <sub>2</sub> Me	222- 223 (分解)	1.60 (s, 9H), 3.08 (s, 3H), 7.36 (s, 2H), 7.53 (d, 2H), 7.76 (d, 2H), 8.55 (bs, 1H)

## 【0070】製剤例 1 (乳剤)

本発明化合物の各々10部を、ソルベッソ150 45部及びN-メチルピロリドン35部に溶解し、これにソルポール3005X (乳化剤、東邦化学(株)製) 10部を加え、攪拌混合して10%乳剤を得た。

## [0070] Formulation Example 1(emulsion)

It melted each 10 part of the compound of this invention, in Solvesso 150 45 part and N-methyl-pyrrolidone 35 part, itagitated it mixed to this including Sorpol 3005X (emulsifier and Toho Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-057-0510) make) 10 part, acquired the 10% emulsion.

## 【0071】製剤例 2 (水和剤)

本発明化合物の各々20部を、ラウリル硫酸ナトリウム2部、リグニンスルホン酸ナトリウム4部、合成含水酸化珪素微粉末20部及びクレー54部を混合した中に加え、ジュースミキサーで攪拌混合して20%水和剤を得た。

## [0071] Formulation Example 2(wettable)

Each 20 part of the compound of this invention, while mixing sodium lauryl sulfate 2 part, sodium lignin sulfonate 4 part, synthetic hydrated silicon oxide fine powder 20 part and clay 54 part agitating mixing with juice mixer in addition to, itacquired 20% wettable.

## 【0072】製剤例 3 (粒剤)

本発明化合物の各々5部に、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部、ベントナイト10部及びクレー83部を加え充分攪拌混合した。次いで、これらの混合物に適当量の水を加え、更に攪拌し、造粒機で製粒し、通風乾燥して5%粒剤を得た。

## [0072] Formulation Example 3(granule)

Satisfactory it agitated mixed to each 5 part of the compound of this invention, including the sodium dodecyl benzene sulfonate 2 part, bentonite 10 part and clay 83 part. Next, furthermore it agitated to these blend including water of the suitable amount, granulating did with granulator, blown air drying did and acquired the 5% granule.

## 【0073】製剤例 4 (粉剤)

本発明化合物の各々1部を適当量のアセトンに溶解し、これに合成含水酸化珪素微粉末5部、酸性リン酸イソプロピル(PAP)0.3部及びクレー93.7部を加え、ジュースミキサーで攪拌混合し、アセトンを蒸発除去して1%粉剤を得た。

## [0073] Formulation Example 4(powder)

It melted each 1 part of the compound of this invention in acetone of suitable amount, with the juice mixer it agitated it mixed to this including synthetic hydrated silicon oxide fine powder 5 part, isopropyl acid phosphate (PAP) 0.3 part and the clay 93.7 part, evaporation removal did acetone and acquired 1%

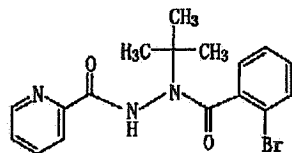
## 【0074】製剤例5 (フロアブル剤)

本発明化合物の各々20部とソルビタントリオレート1.5部とを、ポリビニルアルコール2部を含む水溶液28.5部と混合し、サンドグラインダーで微粉碎(粒径3 $\mu$ m以下)した後、この中に、キサンタンガム0.05部及びアルミニウムマグネシウムシリケート0.1部を含む水溶液40部を加え、更にプロピレングリコール10部を加えて攪拌混合して20%水中懸濁液を得た。

【0075】次に、本発明化合物が害虫防除剤の有効成分として有用であることを試験例により具体的に説明する。なお、以下の試験例における比較剤(対照化合物A)としては下記構造式のN'-(2-ブロモベンゾイル)-N'-tert-butyl-N'-ピコリノイルヒドラジンをを用いた。この対照化合物Aは、特公平7-98806号の実施例No. 8の化合物である。

## 【0076】

## 【化7】



## 【0077】試験例1 (ハスモンヨトウに対する殺虫試験)

供試化合物のアセトン溶液にソルポール355(東邦化学(株)製)水溶液(100ppm)を加えて薬液(濃度200ppm)を調製し、この薬液をキャベツ葉片(5×5cm)2枚に散布した後に風乾した。水道水で湿らせた濾紙を敷いたプラスチックカップにその葉片を入れ、ハスモンヨトウの2齢幼虫30個体を放虫し、小穴をあけた蓋をして25±2℃、湿度50%の恒温室内に静置した。処理2日後にハスモンヨトウの死虫率を調査した。

【0078】その結果、化合物No. 1、2、3、4、5、6、7、10、15、24及び29の本発明化合物が50%以上の死虫率を示したが、対照化合物Aは殺虫活性を示さなかった。

## 【0079】試験例2 (ナミハダニに対する殺虫試験)

powder.

## [0074] Formulation Example 5(flowable)

It mixed each 20 part and sorbitan tri oleate 1.5 part of the compound of this invention, with aqueous solution 28.5 part which includes poly vinyl alcohol 2 part, with sand grinder fine pulverization (particle diameter 3  $\mu$ m or less) after doing, in this, itagitated it mixed including aqueous solution 40 part which includes xanthan gum 0.05 part and the aluminum magnesium silicate 0.1 part, furthermore including propylene glycol 10 part and acquired 20 % suspension in water.

[0075] Next, the compound of this invention you explain that it is useful as active ingredient of the insecticide concretely with Test Example. Furthermore, N'-(2-bromo benzoyl)-N'-tert-butyl-N'-picolinoyl hydrazine of the below-mentioned structural formula was used as comparative agent (contrast compound A) in Test Example below the. This contrast compound A is compound of Working Example No. 8 of Japan Examined Patent Publication Hei 7-98806 number.

## [0076]

## [Chemical Formula 7]

[0077] Test Example 1 (It confronts *Spodoptera litura* (Fabricus) (tobacco cutworm) insecticidal test)

It manufactured reagent solution (concentration 200 ppm) in acetone solution of test compound including the Sorpol 355 (Toho Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-057-0510) make) aqueous solution (100 ppm), after spreading this reagent solution to cabbage leaf piece (5 X 5 cm) 2, air dry it did. You inserted laminae in plastic cup which spread filter paper which can be dampened with tap water releasing insect did 2 instar larva 30 body of the *Spodoptera litura* (Fabricus) (tobacco cutworm), doing cover which opened small hole, standing you did inside constant temperature chamber of 25 +/- 2 °C and humidity 50 %. insect mortality of *Spodoptera litura* (Fabricus) (tobacco cutworm) was investigated after treatment 2 day.

[0078] As a result, the compound of this invention of compound No. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 15, 24 and 29 showed insect mortality of 50 % or more, but control compound A did not show insecticidal activity.

[0079] Test Example 2 (It confronts *Tetranychus urticae* insect)

吸水させた不織布（4.5 × 5.5 cm）にナミハダニの寄生（約30個体）したインゲンマメ葉片（3.5 × 4.5 cm）をのせ、25 ± 2℃、湿度40%の恒温室内に静置した。次に、試験例1で記載した薬液（濃度200 ppm）を散布した後に風乾し、恒温室内（25 ± 2℃、湿度50%）に静置し、処理2日後にナミハダニの死虫率を調査した。

【0080】その結果、化合物No. 4、10、11、12、18及び32の本発明化合物が50%以上の死虫率を示したが、対照化合物Aは殺ダニ活性を示さなかった。

【0081】試験例3（ヒメトビウンカに対する殺虫試験）

試験例1で記載した薬液（濃度200 ppm）2.5 mlをポット（3 × 4 × 4 cm）植えイネの土壌表面に滴下した。薬液が土壌に浸透した後、アクリルカップをかぶせ、上部の穴からヒメトビウンカ3齢幼虫を放虫（約30個体/カップ）し、穴を脱脂綿で塞ぎ、恒温室内（25 ± 2℃、湿度50%）に静置し、処理7日後にヒメトビウンカの死虫率を調査した。

【0082】その結果、化合物No. 17及び30の本発明化合物が50%以上の死虫率を示したが、対照化合物Aは殺虫活性を示さなかった。

ticidal test)

Parasitism of *Tetranychus urticae* it placed *Phaseolus vulgaris* L. (Kidney bean) laminae (3.5 X 4.5 cm) (Approximately 30 body) in nonwoven fabric (4.5 X 5.5 cm) which the absorbing water is done, standing did inside constant temperature chamber of 25 +/- 2 °C and the humidity 40 %. Next, after spreading reagent solution (concentration 200 ppm) which is stated with Test Example 1 the air dry it did, standing did in (25 +/- 2 °C and humidity 50 %) inside constant temperature chamber, investigated the insect mortality of *Tetranychus urticae* after treatment 2 day.

[0080] As a result, the compound of this invention of compound No.4, 10, 11, 12, 18 and 32 showed the insect mortality of 50 % or more, but control compound A did not show miticidal activity.

[0081] Test Example 3 (It confronts *Laodelphax striatellus* (Fallen) (small brown planthopper) insecticidal test)

Reagent solution (concentration 200 ppm) 2.5 ml which is stated with Test Example 1 was dripped to soil surface of the pot (3 X 4 X 4 cm) planting rice. After reagent solution permeates to soil, you covered acrylic cup, there releasing insect (Approximately 30 body / cup) did *Laodelphax striatellus* (Fallen) (small brown planthopper) 3-instar larva from hole of upper part, closed the hole with absorbent cotton, standing did in (25 +/- 2 °C and humidity 50 %) inside constant temperature chamber, investigated insect mortality of *Laodelphax striatellus* (Fallen) (small brown planthopper) after treatment 7 day.

[0082] As a result, the compound of this invention of compound No.17 and 30 showed insect mortality of the 50 % or more, but control compound A did not show insecticidal activity.